

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2025-0032419
(43) 공개일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01D 15/02 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *C01D 1/04* (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01) *H01M 4/58* (2015.01)

(52) CPC특허분류

C01D 15/02 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0115216

(22) 출원일자 2023년08월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)

박희선

서울특별시 동작구 여의대방로10길 14, 103동 1802호 (신대방동, 경남교수아파트)

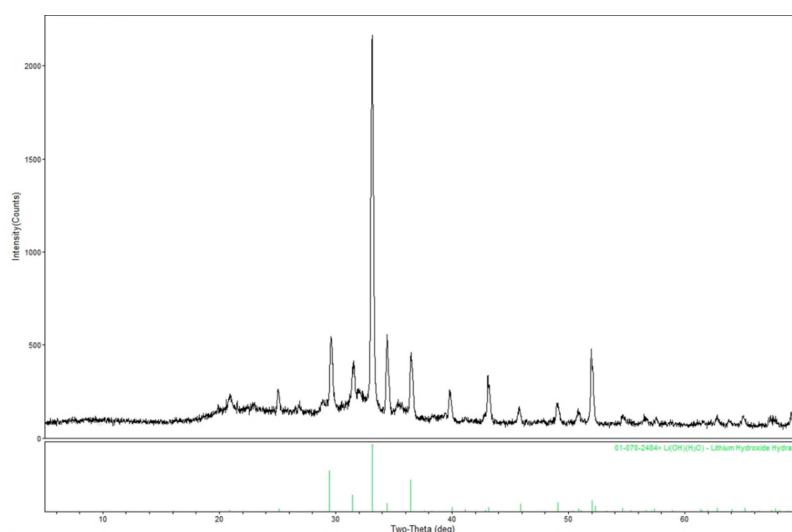
(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **폐 양극 재료 또는 금속 화합물로부터 리튬을 회수하는 방법****(57) 요약**

본원은 폐 양극 재료 또는 금속 화합물로부터 리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

대표도

(52) CPC특허분류

B01J 35/40 (2024.01)

C01D 1/04 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711178042
과제번호	2021-JDH-2-SB1-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187992
과제번호	2019R1A2C1003666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고반응성 전구체 기반 친환경 저에너지 고체 화학 반응의 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

폐 양극 재료 또는 금속 화합물; 질산 이온; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 화합물 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는,

리튬 회수 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폐 양극 재료는 Li, Ni, Co, Mn, Al, P 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 금속 화합물은 Li, Ni, Co, Mn, Al, P 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 산화물, 탄산화물, 질산화물, 수산화물, 인산화물, 황산화물 또는 황화물인 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물은 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)인 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것인, 리튬 회수 방법:

[화학식 I]



상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 50 중량부로 사용

되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 20℃ 내지 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 수소의 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물을 열처리하는 전처리 단계를 추가 포함하는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 열처리는 첨가제를 추가 포함하여 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 첨가제는 산화철(Fe_2O_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼슘(CaCO_3), 알루미나(Al_2O_3), 및 실리카(SiO_2)에서 선택되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 열처리는 600℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 열처리는 산소, 질소, 수소, 및 이산화탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 가스 분위기; 또는 공기 중에서 수행되는 것인, 리튬 회수 방법.

청구항 17

하기 화학식 I로서 표시되며,

단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서,

제 1 항에 따른 리튬 회수 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매:

[화학식 I]

H_xRuO_2 ;

상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 루테튬 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 루테튬 산화물 촉매.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 루테튬 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조인 것인, 루테튬 산화물 촉매.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$ 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고,
베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 루테튬 산화물 촉매.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인, 루테튬 산화물 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 폐 양극 재료 또는 금속 화합물로부터 리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬인산철(LiFePO_4 , lithium iron phosphate, LFP) 배터리는 니켈(Ni), 망간(Mn), 코발트(Co)와 같은 고가의 전이 금속을 사용하는 일반적인 양극 재료와 달리 저가의 인산철(FePO_4)을 원료로 쓰기 때문에 비용 측면에서 큰 이점을 가지고 있다. 인산철은 구조적 안정성과 함께 과열, 과충전 상황에도 폭발의 가능성이 적으며, 긴 사이클 수명 등의 장점이 있으나, 낮은 에너지 밀도와 짧은 주행거리 등의 이유로 광범위한 활용에는 한계가 있다는 평가를 받아오고 있다. 최근, LFP 배터리 자체의 성능이 크게 개선되고, 광물 가격이 급등하면서 전 세계 시장에서 LFP 배터리의 수요가 급성장하고 있다. 또한, 리튬인산철의 철이 망간으로 부분 치환된 리튬망간철인산($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, lithium manganese iron phosphate, LMFP) 배터리는 LFP 배터리의 가장 큰 단점인 낮은 에너지 밀도를 크게 향상시키고, 저온에서의 성능이 우수하여 최근 큰 주목을 받고 있다. 따라서, 가까운 장래에 폐기해야 하는 LFP 또는 LMFP 배터리의 수는 크게 증가할 것으로 예상되며, 폐 LFP 또는 LMFP 배터리를 제대로 재활용하지 않고 버리는 경우, 귀중한 자원의 낭비일 뿐만 아니라 심각한 환경 오염으로 이어질 수 있다.

[0003] 현재 폐기된 리튬 이온 배터리에서 금속을 추출해서 재활용하기 위한 공정이 많이 개발되고 있으며 일부는 금속 추출을 위하여 사용되고 있다. 지금까지 개발된 공정들은 크게 건식 야금(pyro-metallurgy) 또는 습식 야금(hydro-metallurgy) 방식에 기초하고 있다. 이러한 재활용 공정은 대기 오염을 유발할 수 있는 다량의 유해한 배출 가스 및 온실 가스인 이산화탄소를 발생하고, 다량의 무기산 및 유기 화합물 사용으로 인한 폐수 오염을 유발할 수 있으며, 복잡한 다단계 공정 및 고가의 대용량 장비 설치에 따른 낮은 부가가치 및 높은 비용이 수반되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 다단계 고비용 프로세스에도 불구하고 리튬, 니켈, 망간, 또는 코발트 금속을 포함하는 여러 금속을 함유한 양극 재료에 기존의 금속 추출 방식을 적용하는 것은 합리적이거나, 인산철을 포함하고 있는 LFP 또는 LMFP 배터리 같이 리튬이 주요 금속인 양극 재료의 경우, 기존 공정을 그대로 적용하는 것은 경제성 측면에서 바람직하지 않다. 따라서 리튬 금속의 재활용, 환경 보호, 및 경제성을 고려하여 폐 LFP 또는 LMFP 배터리의 재활용을 위한 새로운 친환경적인 공정 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 중국등록특허공보 제110371943호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 폐 양극 재료 또는 금속 화합물로부터 리튬을 회수하는 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 폐 양극 재료 또는 금속 화합물; 질산 이온; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 화합물 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 리튬 회수 방법을 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 항에 따른 리튬 회수 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:
- [0009] [화학식 I]
- [0010] H_xRuO_2 ;
- [0011] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

발명의 효과

- [0012] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법은 과량의 강산을 사용하지 않기 때문에 종래의 회수 방법과 비교하여 폐수 발생량을 감소시켜, 친환경적 공정을 구현할 수 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법은 천연 광석 또는 염수로부터 공급받는 리튬의 부족현상을 보완할 수 있다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법은 종래의 습식 야금 공정과 비교하여, 고품질의 리튬을 폐 양극 재료 또는 금속 화합물로부터 단일 공정을 통하여 회수할 수 있다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법은 부수적으로 고가의 암모니아 화합물을 제조할 수 있다.
- [0016] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법을 이용하여 수득할 수 있는 리튬의 수득 비율은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.
- [0017] 본원의 구현예들에 따른 리튬의 회수 방법에 사용되는 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 반응이 수행될 수 있고, 반응 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있으므로, 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 수산화리튬 일수화물($LiOH \cdot H_2O$)의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction) 그래프이다.
- 도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 생성된 수산화 인회석($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 및 산화철(Fe_3O_4)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.
- 도 3은, 본원의 실시예 3에 따라 제조된 인산리튬(Li_3PO_4)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 실시예 3에 따라 생성된 인산제일철암모늄 수화물($NH_4FePO_4 \cdot H_2O$)의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction) 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 실시예 4에 따라 생성된 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 망간인산염 수화물($Mn_6(PO_3(OH))_2(PO_4)_2(H_2O)_4$)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.
- 도 6은, 본원의 실시예 5에 따라 제조된 망간인산염 수화물($Mn_6(PO_3(OH))_2(PO_4)_2(H_2O)_4$)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를

붙였다.

- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0028] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 폐 양극 재료 또는 금속 화합물; 질산 이온; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 화합물 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 리튬의 회수 방법을 제공한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료는 본 기술분야에 사용되고 있거나 본 기술분야의 발전에 따라 확장되는 양극 재료에 적용될 수 있는 물질이라면, 본 발명이 적용될 수 있는 범위에서 확장될 수 있다. 예를 들어, 상기 폐 양극 재료는 Li, Ni, Co, Mn, Al, P 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, LFP(리튬인산철), LMP(리튬인산망간) 또는 LMFP(리튬망간인산철)일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 화합물은 Li, Ni, Co, Mn, Al, P 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 비제한적인 예로서 산화물, 탄산화물, 질산화물, 수산화물, 인산화물, 황산화물 또는 황화물일 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물은 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물은 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , 또는 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 화합물에 포함되는 금속은, 본 기술분야에 사용되고 있거나 본 기술분야의 발전에 따라 확장되는 양극 재료에 적용될 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 화합물에 포함되는 금속은 Li, Ni, Co, Mn, Al, P 및 Fe에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 3 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 또는 약 4 M 내지 약 5 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우에는 탄산 금속 화합물의 형성 속도가 느려지고, 약 5 M 초과인 경우에는 높은 산성도로 인하여 반응이 진행되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온은 질산 또는 질산염으로부터 유래하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온은 NaNO_3 , KNO_3 , HNO_3 , 및 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에서 선택되는 물질로부터 유래하는 것일 수 있

다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 백금 또는 팔라듐일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[0039] [화학식 I]

[0040] H_xRuO_2 ;

[0041] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경이 약 10 nm 이하인 경우, 반응 활성이 증진될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경은 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 또는 약 4 nm 이하일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 활성 및/또는 안정성 측면에서 바람직하나, 보조 촉매로서 다른 금속 또는 금속염을 추가적으로 사용할 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 30 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 1 중량부 내지 약 30 중량부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 10 중량부 내지 약 50 중량부, 약 10 중량부 내지 약 40 중량부, 약 10 중량부 내지 약 30 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부, 약 20 중량부 내지 약 40 중량부, 약 20 중량부 내지 약 30 중량부, 약 30 중량부 내지 약 50 중량부, 약 30 중량부 내지 약 40 중량부, 또는 약 40 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물에 대하여 상기 촉매의 중량 비율이 약 0.1 이하인 경우 반응이 완료될 때까지 24 시간 이상 소요될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃, 약 20℃ 내지 약 140℃, 약 20℃ 내지 약 130℃, 약 30℃ 내지 약 150℃, 약 30℃ 내지 약 140℃, 약 30℃ 내지 약 130℃, 약 40℃ 내지 약 150℃, 약 40℃ 내지 약 140℃, 약 40℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 또는 약 50℃ 내지 약 130℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 60℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 2 MPa 내지 약 10 MPa, 약 2 MPa 내지 약 9 MPa, 약 2 MPa 내지 약 8 MPa, 약 2 MPa 내지 약 7 MPa, 약 2 MPa 내지 약 6 MPa, 약 3 MPa 내지 약 10 MPa, 약 3 MPa 내지 약 9 MPa, 약 3 MPa 내지 약 8 MPa, 약 3 MPa 내지 약 7 MPa, 약 3 MPa 내지 약 6 MPa, 약 4 MPa 내지 약 10 MPa, 약 4 MPa 내지 약 9 MPa, 약 4 MPa 내지 약 8 MPa, 약 4 MPa 내지 약 7 MPa, 약 4 MPa 내지 약 6 MPa, 약 5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 5 MPa 내지 약 9 MPa, 약 5 MPa 내지 약 8 MPa, 약 5 MPa 내지 약 7 MPa, 약 5 MPa 내지 약 6 MPa, 약 6 MPa 내지 약 10 MPa, 약 6 MPa 내지 약 9 MPa, 약 6 MPa 내지 약 8 MPa, 약 6 MPa 내지 약 7 MPa, 약 6 MPa 내지 약 6 MPa, 약 7 MPa 내지 약 10 MPa, 약 7 MPa 내지 약 9 MPa, 약 7 MPa 내지 약 8 MPa, 약 7 MPa 내지 약 7 MPa, 약 7 MPa 내지 약 6 MPa, 약 8 MPa 내지 약 10 MPa, 약 8 MPa 내지 약 9 MPa, 약 8 MPa 내지 약 8 MPa, 약 8 MPa 내지 약 7 MPa, 약 8 MPa 내지 약 6 MPa, 약 9 MPa 내지 약 10 MPa, 약 9 MPa 내지 약 9 MPa, 약 9 MPa 내지 약 8 MPa, 약 9 MPa 내지 약 7 MPa, 약 9 MPa 내지 약 6 MPa, 약 10 MPa 내지 약 10 MPa, 약 10 MPa 내지 약 9 MPa, 약 10 MPa 내지 약 8 MPa, 약 10 MPa 내지 약 7 MPa, 약 10 MPa 내지 약 6 MPa, 약 11 MPa 내지 약 10 MPa, 약 11 MPa 내지 약 9 MPa, 약 11 MPa 내지 약 8 MPa, 약 11 MPa 내지 약 7 MPa, 약 11 MPa 내지 약 6 MPa, 약 12 MPa 내지 약 10 MPa, 약 12 MPa 내지 약 9 MPa, 약 12 MPa 내지 약 8 MPa, 약 12 MPa 내지 약 7 MPa, 약 12 MPa 내지 약 6 MPa, 약 13 MPa 내지 약 10 MPa, 약 13 MPa 내지 약 9 MPa, 약 13 MPa 내지 약 8 MPa, 약 13 MPa 내지 약 7 MPa, 약 13 MPa 내지 약 6 MPa, 약 14 MPa 내지 약 10 MPa, 약 14 MPa 내지 약 9 MPa, 약 14 MPa 내지 약 8 MPa, 약 14 MPa 내지 약 7 MPa, 약 14 MPa 내지 약 6 MPa, 약 15 MPa 내지 약 10 MPa, 약 15 MPa 내지 약 9 MPa, 약 15 MPa 내지 약 8 MPa, 약 15 MPa 내지 약 7 MPa, 약 15 MPa 내지 약 6 MPa, 약 16 MPa 내지 약 10 MPa, 약 16 MPa 내지 약 9 MPa, 약 16 MPa 내지 약 8 MPa, 약 16 MPa 내지 약 7 MPa, 약 16 MPa 내지 약 6 MPa, 약 17 MPa 내지 약 10 MPa, 약 17 MPa 내지 약 9 MPa, 약 17 MPa 내지 약 8 MPa, 약 17 MPa 내지 약 7 MPa, 약 17 MPa 내지 약 6 MPa, 약 18 MPa 내지 약 10 MPa, 약 18 MPa 내지 약 9 MPa, 약 18 MPa 내지 약 8 MPa, 약 18 MPa 내지 약 7 MPa, 약 18 MPa 내지 약 6 MPa, 약 19 MPa 내지 약 10 MPa, 약 19 MPa 내지 약 9 MPa, 약 19 MPa 내지 약 8 MPa, 약 19 MPa 내지 약 7 MPa, 약 19 MPa 내지 약 6 MPa, 약 20 MPa 내지 약 10 MPa, 약 20 MPa 내지 약 9 MPa, 약 20 MPa 내지 약 8 MPa, 약 20 MPa 내지 약 7 MPa, 약 20 MPa 내지 약 6 MPa, 약 21 MPa 내지 약 10 MPa, 약 21 MPa 내지 약 9 MPa, 약 21 MPa 내지 약 8 MPa, 약 21 MPa 내지 약 7 MPa, 약 21 MPa 내지 약 6 MPa, 약 22 MPa 내지 약 10 MPa, 약 22 MPa 내지 약 9 MPa, 약 22 MPa 내지 약 8 MPa, 약 22 MPa 내지 약 7 MPa, 약 22 MPa 내지 약 6 MPa, 약 23 MPa 내지 약 10 MPa, 약 23 MPa 내지 약 9 MPa, 약 23 MPa 내지 약 8 MPa, 약 23 MPa 내지 약 7 MPa, 약 23 MPa 내지 약 6 MPa, 약 24 MPa 내지 약 10 MPa, 약 24 MPa 내지 약 9 MPa, 약 24 MPa 내지 약 8 MPa, 약 24 MPa 내지 약 7 MPa, 약 24 MPa 내지 약 6 MPa, 약 25 MPa 내지 약 10 MPa, 약 25 MPa 내지 약 9 MPa, 약 25 MPa 내지 약 8 MPa, 약 25 MPa 내지 약 7 MPa, 약 25 MPa 내지 약 6 MPa, 약 26 MPa 내지 약 10 MPa, 약 26 MPa 내지 약 9 MPa, 약 26 MPa 내지 약 8 MPa, 약 26 MPa 내지 약 7 MPa, 약 26 MPa 내지 약 6 MPa, 약 27 MPa 내지 약 10 MPa, 약 27 MPa 내지 약 9 MPa, 약 27 MPa 내지 약 8 MPa, 약 27 MPa 내지 약 7 MPa, 약 27 MPa 내지 약 6 MPa, 약 28 MPa 내지 약 10 MPa, 약 28 MPa 내지 약 9 MPa, 약 28 MPa 내지 약 8 MPa, 약 28 MPa 내지 약 7 MPa, 약 28 MPa 내지 약 6 MPa, 약 29 MPa 내지 약 10 MPa, 약 29 MPa 내지 약 9 MPa, 약 29 MPa 내지 약 8 MPa, 약 29 MPa 내지 약 7 MPa, 약 29 MPa 내지 약 6 MPa, 약 30 MPa 내지 약 10 MPa, 약 30 MPa 내지 약 9 MPa, 약 30 MPa 내지 약 8 MPa, 약 30 MPa 내지 약 7 MPa, 약 30 MPa 내지 약 6 MPa, 약 31 MPa 내지 약 10 MPa, 약 31 MPa 내지 약 9 MPa, 약 31 MPa 내지 약 8 MPa, 약 31 MPa 내지 약 7 MPa, 약 31 MPa 내지 약 6 MPa, 약 32 MPa 내지 약 10 MPa, 약 32 MPa 내지 약 9 MPa, 약 32 MPa 내지 약 8 MPa, 약 32 MPa 내지 약 7 MPa, 약 32 MPa 내지 약 6 MPa, 약 33 MPa 내지 약 10 MPa, 약 33 MPa 내지 약 9 MPa, 약 33 MPa 내지 약 8 MPa, 약 33 MPa 내지 약 7 MPa, 약 33 MPa 내지 약 6 MPa, 약 34 MPa 내지 약 10 MPa, 약 34 MPa 내지 약 9 MPa, 약 34 MPa 내지 약 8 MPa, 약 34 MPa 내지 약 7 MPa, 약 34 MPa 내지 약 6 MPa, 약 35 MPa 내지 약 10 MPa, 약 35 MPa 내지 약 9 MPa, 약 35 MPa 내지 약 8 MPa, 약 35 MPa 내지 약 7 MPa, 약 35 MPa 내지 약 6 MPa, 약 36 MPa 내지 약 10 MPa, 약 36 MPa 내지 약 9 MPa, 약 36 MPa 내지 약 8 MPa, 약 36 MPa 내지 약 7 MPa, 약 36 MPa 내지 약 6 MPa, 약 37 MPa 내지 약 10 MPa, 약 37 MPa 내지 약 9 MPa, 약 3

7 MPa, 또는 약 4 MPa 내지 약 6 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 5 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.

- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료 또는 상기 금속 화합물을 열처리하는 전처리 단계를 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 첨가제를 추가 포함하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가제는 산화철(Fe_2O_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼슘(CaCO_3), 알루미늄(Al_2O_3), 및 실리카(SiO_2)에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 600℃ 내지 약 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 또는 약 800℃ 내지 약 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 산소, 질소, 수소, 및 이산화탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 가스 분위기; 또는 공기 중에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 공기 중에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬은 단일 원소 또는 이온 상태의 화합물로 수득되는 것일 수 있다. 상기 화합물은 염(salt)으로 수득될 수 있으며, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 비제한적 예로서, 상기 화합물은 산화물, 탄산염, 질산염, 수산화염, 인산염, 황산염, 또는 황화염일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 수산화리튬일수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)인 것일 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬은 상기 용액의 침전물로서 여과를 통하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아는 상기 용액에 산을 첨가하여 암모니아 화합물 형태로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 화합물 제조에 사용되는 산은 질산(HNO_3), 염산(HCl), 불산(HF), 황산(H_2SO_4), 아세트산(CH_3COOH), 및 포름산(HCOOH)에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 화합물은 NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , 또는 NH_4Cl 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0063] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:
- [0064] [화학식 I]
- [0065] H_xRuO_2 ;
- [0066] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.
- [0067] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 대하여, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 약 0.1 내지 약

3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

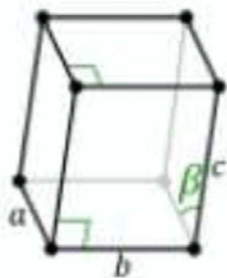
[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 대하여, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4 이면, 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 I에서 x 가 0이면, 정방정계 금홍석 (rutile) 구조의 루테튬 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테튬 산화물 (H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테튬 산화물 (RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 결정되는 입사각 (2θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° , 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 하기 도면과 같이 나타낼 수 있으며, 격자 상수 a 내지 c , 및 모서리 사이의 각도는 하기와 같이 정의될 수 있다:



[0074]

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$, 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c 는 각각 독립적으로, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 또는 약 $5.35 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 b 는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.2 \text{ \AA}$ 또는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.1 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116°

또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0078] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] [실시예]

[0081] 실시예 1

[0082] 0.316 g의 LiFePO_4 (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 0.786 g의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.33 mmol), 및 증류수 4 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 5.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100°C 에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0083] 상기 잔류 용액을 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절 분석(powder X-ray diffraction)에 따른 구조 확인을 통하여 수산화리튬 일수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 확인되었다 (도 1 참조). 상기 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0801 g(1.91 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 95.5%이다.

[0084] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석을 통하여 수산화 인회석($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 및 산화철(Fe_3O_4)로 확인되었다 (도 2 참조).

[0085] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다.

[0086] 실시예 2

[0087] 3.0 MPa의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0655 g(1.56 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 78.0%이다.

[0088] 실시예 3

[0089] 0.316 g의 LiFePO_4 (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 및 1.0 M의 HNO_3 6 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 5.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100°C 에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0090] 상기 잔류 용액을 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절 분석에 따른 구조 확인을 통하여 인산리튬(Li_3PO_4)으로 확인되었다 (도 3 참조). 상기 수득된 Li_3PO_4 의 질량은 0.0700 g(0.60 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 Li_3PO_4 의 수득 비율은 90.7%이다.

[0091] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석을 통하여 인산제일철암모늄 수화물($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 확인되었다 (도 4 참조). 수득된 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.370 g(1.98 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 99.0%이다.

[0092] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다.

[0093] 실시예 4

[0094] 0.314 g의 LiMnPO_4 (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 0.786 g의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.33 mmol), 및 증류수

4 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 5.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100℃에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0095] 상기 잔류 용액을 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절 분석에 따른 구조 확인을 통하여 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 확인되었다. 상기 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0788 g(1.88 mmol)이며, LiMnPO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 93.9%이다.

[0096] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석을 통하여 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 망간인산염 수화물($\text{Mn}_6(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$)로 확인되었다 (도 5 참조).

[0097] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다.

[0098] 실시예 5

[0099] 0.314 g의 LiMnPO_4 (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 및 1 N의 HNO_3 6 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 5.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100℃에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0100] 상기 잔류 용액을 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절 분석에 따른 구조 확인을 통하여 Li_3PO_4 으로 확인되었다. 상기 수득된 Li_3PO_4 의 질량은 0.0664 g(0.57 mmol)이며, LiMnPO_4 을 기준으로 계산한 Li_3PO_4 의 수득 비율은 86.0%이다.

[0101] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석을 통하여 망간인산염 수화물($\text{Mn}_6(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$)로 확인되었다 (도 6 참조).

[0102] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다.

[0103] 실시예 6

[0104] 반응물로서 LiFePO_4 대신에 0.315 g의 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (2.00 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 LiOH 의 질량은 0.0716 g(1.71 mmol)이며, $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 85.3%이다.

[0105] 실시예 7

[0106] 반응물로서 LiFePO_4 대신에 0.315 g의 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (2.00 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 Li_3PO_4 의 질량은 0.070 g(0.55 mmol)이며, $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 을 기준으로 계산한 Li_3PO_4 의 수득 비율은 82.5%이다.

[0107] 실시예 8

[0108] 촉매로서 루테튬 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서 매우 소량이 수득되었다.

[0109] 실시예 9

[0110] 촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0788 g(1.88 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 93.9%이다.

[0111] 실시예 10

[0112] 촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로

반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0751 g(1.79 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 89.5%이다.

[0113] 실시예 11

촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서 매우 소량이 수득되었다.

[0115] 실시예 12

촉매로서 루테튬 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서 매우 소량이 수득되었다.

[0117] 실시예 13

촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0697 g(1.66 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 83.1%이다.

[0119] 실시예 14

촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 질량은 0.0685 g(1.63 mmol)이며, LiFePO_4 을 기준으로 계산한 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 81.6%이다.

[0121] 실시예 15

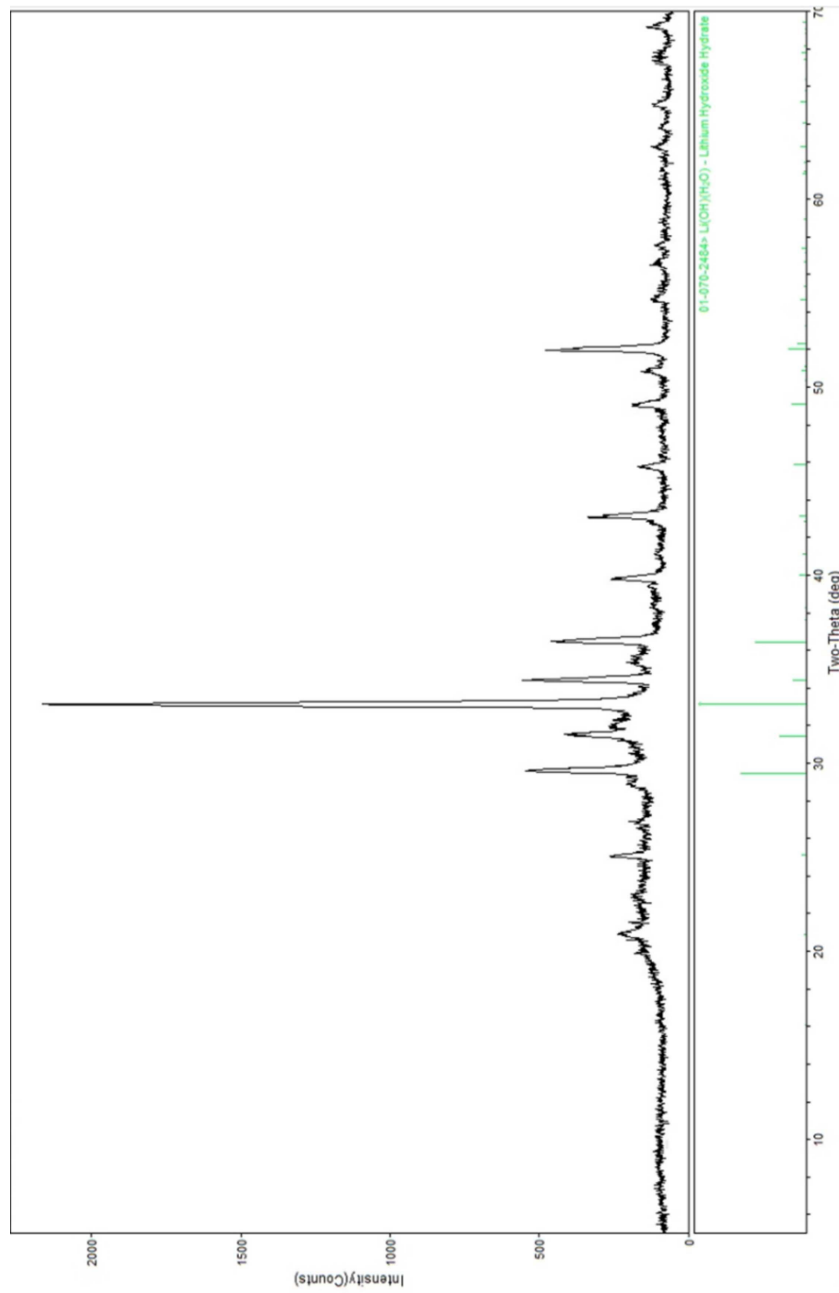
촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후 수득된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서 매우 소량이 수득되었다.

[0124] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

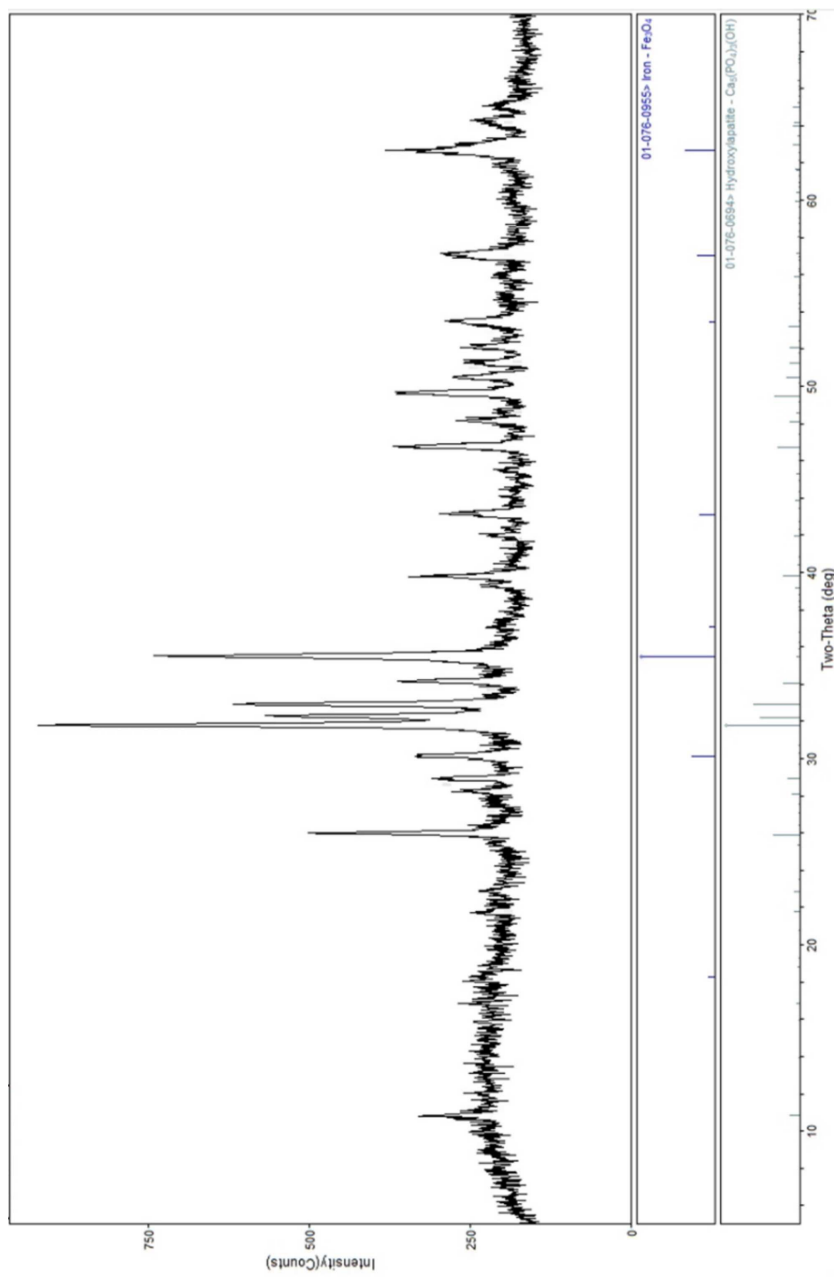
[0125] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

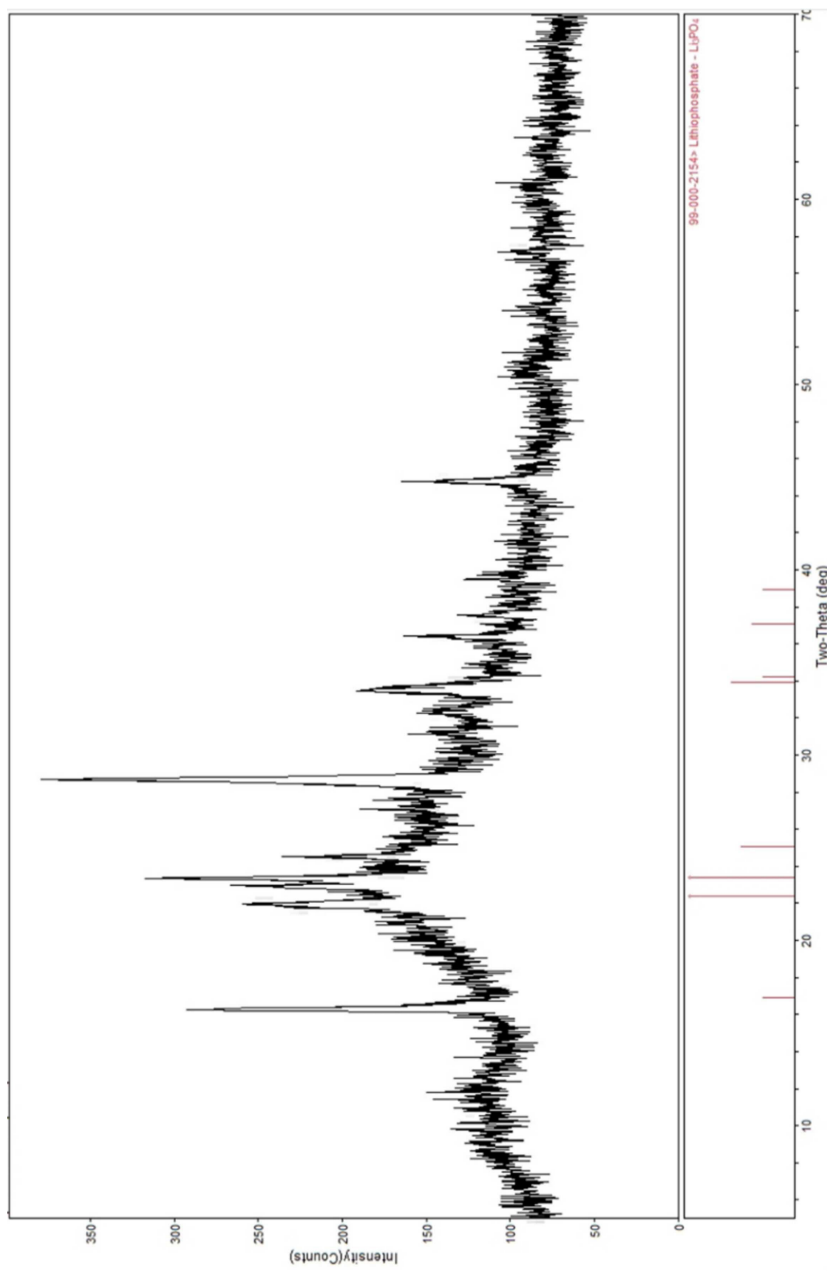
도면1



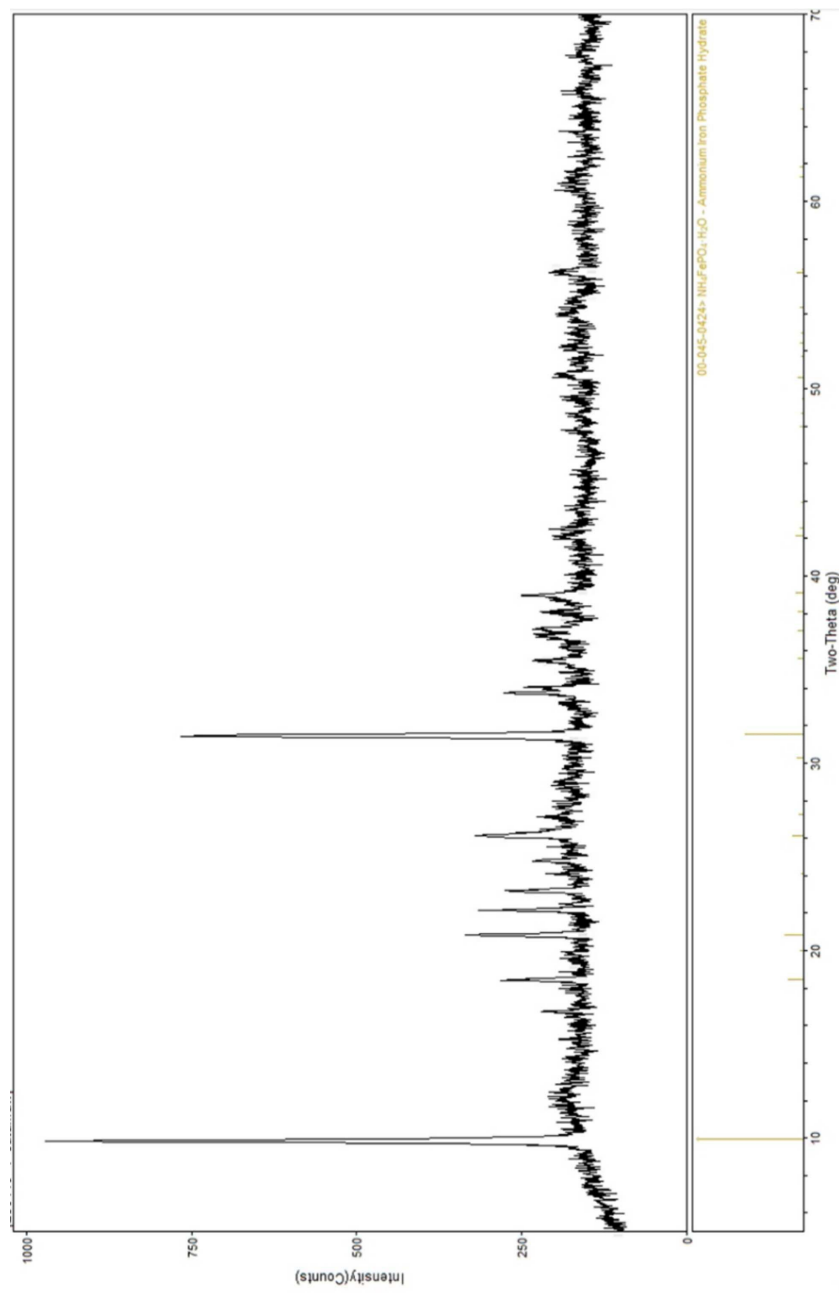
도면2



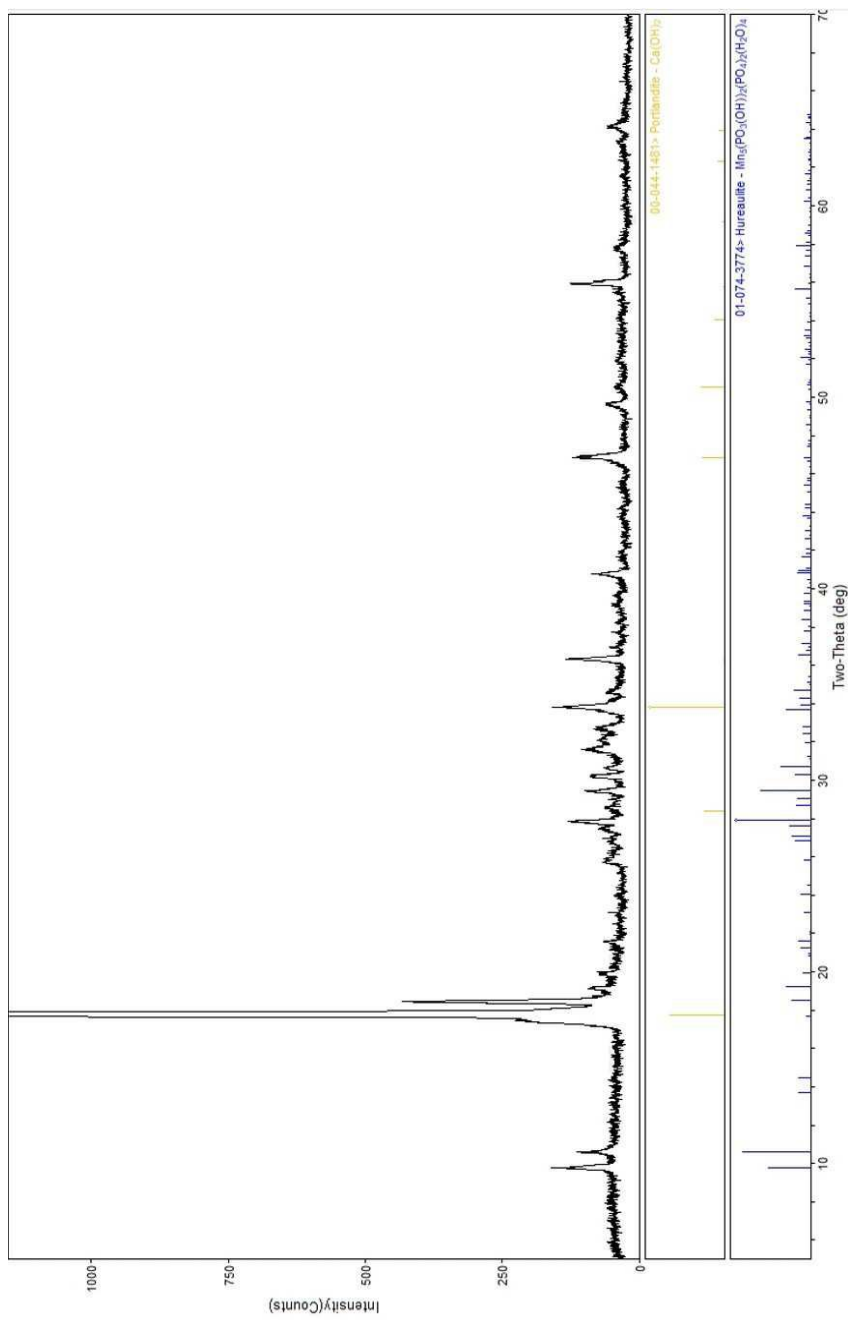
도면3



도면4



도면5



도면6

